

PARTIAL TRANSLATION OF JP4(1992)-32148B

Publication Date: May 28, 1992

Title of the Invention: TRANSPARENT SYNTHETIC RESIN BODY
HAVING RESISTANCE TO MOISTURE PERMEABILITY

Patent Application Number: 59-172942

Filing Date: August 20, 1984

Laid-Open Publication No. 61-51333

Laid-Open Publication Date: March 13, 1986

Inventors: H. YAMANAKA ET AL.

Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.

Claims

1. A transparent synthetic resin body having resistance to moisture permeability, wherein a transparent thin film layer of a composition in which SiO_2 , BaO , and MO_2 (M represents an element of Group IVa of the periodic table, such as Ti, Zr, and Hf) have a molar ratio of $(\text{SiO}_2) : (\text{BaO}) : (\text{MO}_2) = 3-9 : 1-4 : 1-6$ is formed on at least one surface of the transparent synthetic resin body.
2. The transparent synthetic resin body having resistance to moisture permeability according to claim 1, wherein the transparent synthetic resin body is a film body with a thickness of 5 to 300 μm and flexibility, and the transparent thin film layer has a thickness of 0.01 to 0.5 μm .
3. The transparent synthetic resin body having resistance to moisture permeability according to claim 1 or 2, wherein the transparent thin film layer is formed by vapor deposition, ion plating, or sputtering.

⑫ 特許公報(B2)

平4-32148

⑬ Int. Cl.⁵

C 23 C 14/08
B 32 B 9/00
C 08 J 7/06

識別記号

庁内整理番号

A
Z

9046-4K
7639-4F
7258-4F

⑭公告 平成4年(1992)5月28日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 耐透湿性を有する透明合成樹脂体

⑯特 願 昭59-172942

⑰公 開 昭61-51333

⑱出 願 昭59(1984)8月20日

⑲昭61(1986)3月13日

⑳発 明 者 山 中 計 京都府京都市西京区桂上野中町9番地の1
㉑発 明 者 福 本 義 行 京都府乙訓郡大山崎町円明寺鳥居前8番地の1
㉒発 明 者 河 合 重 征 兵庫県宝塚市南口2丁目4番12号
㉓出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
㉔審 査 官 加 納 優 子

1

2

㉕特許請求の範囲

1 透明合成樹脂体の少なくとも片面に、 SiO_2 、 BaO 、 MO_2 (MはTi, Zr, Hfなどの周期律表第IV a族元素を示す)がモル比で、 $(\text{SiO}_2):(\text{BaO}):\text{MO}_2=3\sim 9:1\sim 4:1\sim 6$ となされた組成物の透明薄膜層が形成されてなることを特徴とする耐透湿性を有する透明合成樹脂体。

2 透明合成樹脂体が厚み5~300 μm の柔軟性を有するフィルム状体であり、透明薄膜層が厚み0.01~0.5 μm である特許請求の範囲第1項記載の耐透湿性を有する透明合成樹脂体。

3 透明薄膜層が真空蒸着法またはイオンプレーティング法またはスパッタリング法によつて形成されている特許請求の範囲第1項または第2項記載の耐透湿性を有する透明合成樹脂体。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐透湿性を有する合成樹脂体に関する。

(従来技術)

従来より、食品や薬品、化学製品の包装において内容物の変質を避けるために、また、エレクトロニクス分野ではEL素子の保護などのために耐透湿性を有する透明合成樹脂体が使用されている。

たとえば、特開昭51-114483号公報ではポリエステルフィルムに金属アルミニウムを蒸着したものが提案されているが、アルミニウムを蒸着すれ

ば当然透明性が損なわれてしまい、密着強度も比較的小さいので、限られた用途にしか使用できない。また、特公昭53-12953号公報ではプラスチックフィルムに SixOy の薄膜層を設けて透明性を保持したものが提案されているが、耐透湿性は十分なものであつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記従来の欠点を解消し、透明性を損なわず、しかも耐透湿性が極めて良好な透明合成樹脂体を提供することを目的としてなされたものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明において、機材の透明合成樹脂体としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、セロハン等の透明な合成樹脂体が使用される。

また、透明合成樹脂体は柔軟性のあるフィルム状体である方が、包装あるいは積層して使用するために都合が良い。しかしながら、本発明は基材がフィルム状体であるものに限られるのではなく、たとえば、板状体、レンズ体のような合成樹脂成型品に適用され、水分の吸収による合成樹脂体の変質、劣化変形を防止することができる。

フィルム状の透明合成樹脂体は、5~300 μm の柔軟性を有するフィルム状体であるのが好適であり、さらに好ましい厚みは5~100 μm である。フ

イルム状の透明合成樹脂体に、酸化物組成物を蒸着するには、通常冷却ロールを介した巻き取り工程が必要であるが、フィルム状の透明合成樹脂体の厚みが $5\mu\text{m}$ 未満であると、しわや亀裂の発生が生じやすくなり、厚みが $300\mu\text{m}$ を越えると柔軟性に乏しくなつて連続巻き取りが困難になつてしまう。

透明合成樹脂体の少なくとも片面には透明薄膜層が形成される。該透明薄膜層は SiO_2 、 BaO 、 MO_2 (MはTi, Zr, Hfなどの周期律表第IV a族元素を示す) がモル比で、 $(\text{SiO}_2) : (\text{BaO}) : (\text{MO}_2) = 3 \sim 9 : 1 \sim 4 : 1 \sim 6$ となされた組成物からなる。透明薄膜層のモル比が、上記の範囲を外れると相分離を起こしやすくなり、耐透湿性が低下する。上記組成物の中に不純物として PbO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 などの酸化物は5重量%以下であれば、耐透湿性に極端な悪化はみられず、本発明耐透湿性を有する透明合成樹脂体を製造する場合には不純物を上記の範囲にすることが望ましい。

上記組成の酸化物からなる透明薄膜層を形成する方法は既知の真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの方法でおこなえばよい。以下、その形成方法について詳しく説明する。

上記の酸化物組成膜をプラスチック基板に形成する方法として最も好ましいのはスパッタリングであり、スパッタリングのターゲットを上記の組成とすることでほぼ同じ組成の透明薄膜層を形成することができる。

また、真空蒸着法、イオンプレーティング法によつても、上記の組成の透明薄膜層を形成することができる。真空蒸着法の場合は、蒸気圧の異なる混合物質をそのままの組成で薄膜層を形成するのは困難であるとされている。しかし、本発明者らは上記組成物を予め電気炉で熔融し固化したものを蒸発材として使用し、電子銃加熱方式で蒸発させれば、略同じ組成の蒸着膜が得られることを確認した。

また、一般に混合物を真空蒸着する時に用いられるフラッシュ蒸着法によつても、上記の組成の蒸着膜を形成することができる。

本発明においては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法のいずれによつて

も、透明薄膜層の基材の透明合成樹脂体に対する密着性は良好であり、透明性も良い。また、透明薄膜層を真空蒸着法等で形成したフィルム状の透明合成樹脂体でカール性が大きな問題とならないのも本発明の特徴である。これは、従来の SixOy に比較して本発明 (SiO_2 、 BaO 、 MO_2) 系では透明薄膜層の残留応力が少ないためであろうと考えられる。

真空蒸着法、イオンプレーティング法により透明薄膜層を形成するには、通常 2×10^{-3} torr以下の真空雰囲気下で行なわれるが、不純物の混入による性能の低下をさけるためには 1×10^{-4} torr以下の真空雰囲気下で行なうのが好ましい。

透明薄膜層は、柔軟性、密着性を良好なものにするためにその膜厚を $0.01\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲にするのが良く、更に好ましくは $0.05 \sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にするのがよい。透明薄膜層の厚みは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上なければ一様な連続膜に成らないため、 $0.01\mu\text{m}$ 以上は必要である。また、膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ を越えると透明性を損なうことはないが、フィルム状の透明合成樹脂体のカールが問題となつたり、透明膜の亀裂や剝離が生じやすくなることもある。

(作用)

本発明耐透湿性合成樹脂体を包装体として使用する場合、ヒートシール性を付与することが望ましくなる。その場合、(SiO_2 、 BaO 、 MO_2) の系からなる透明薄膜層の上にヒートシール性を有する合成樹脂フィルムを積層することにより、本発明耐透湿性を有する透明合成樹脂体にヒートシール性を付与できる。

ヒートシール性を有する合成樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン系アイオノマー等が挙げられ、透明性をうしなわないものとされる。

ヒートシール性を有する合成樹脂フィルムを積層するには、接着剤を用いる法 (ドライラミネート法)、合成樹脂をフィルム状に熔融押出して基材に圧着する法 (エクストルージョンラミネート法) がある。

ドライラミネート法においては、合成樹脂フィルムによつて使用する接着剤が変わってくるが、一般にイソシアネート系の接着剤が使用される。

エクストルージョンラミネート法においては、 $(\text{SiO}_2, \text{BaO}, \text{MO}_2)$ の系からなる透明薄膜層にアンカー効果が発現されるため、通常行なわれる有機チタネート系、イソシアネート系、ポリエチレンイミン系のアンカー剤によるアンカー処理が不要になる。従つて、従来の有機溶剤を使用する必要がなくなり、製造作業環境を悪化することも、製品中に有機溶剤が残存することもなくなる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示す。

〈実施例 1〉

SiO_2 , BaO , TiO_2 のモル比を 5 : 2 : 3 とした酸化物の混合物を電気炉で溶融し固化したものを $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ の真空下で電子銃加熱方式で加熱蒸発させ、ポリエチレンテレフタート (PET) フィルム ($15 \mu\text{m}$ 厚) 上に $0.1 \mu\text{m}$ の透明薄膜層を形成した。透明薄膜層の厚みは水晶発振式のモニターにより計測した。透明薄膜層の組成は、X線マイクロアナライザーで分析したところ、当初の

混合物の組成と略同等であつた。形成された透明薄膜層の密着性は JIS D0202 で確認したが非常に良好であつた。

また、透明薄膜層を形成したフィルムの光透過率は未蒸着フィルムと略同等であり、透明性は良

好であつた。

透湿度は 40°C 、相対湿度 90% において、JIS Z 0208 (カップによる重量法) および湿度計法で測定したが、両者の値は略同等であつた。

5 〈実施例 2〉

実施例 1 において、透明薄膜層の厚みを $0.2 \mu\text{m}$ とした。

〈実施例 3、4〉

実施例 1、2 の PET フィルムに代えて、二軸延伸ポリプロピレン (OPP) (フィルム $25 \mu\text{m}$ 厚) を使用した。

〈実施例 5~10〉

実施例 1 の混合物組成に代えて、表に示した組成のものを使用して、透明薄膜層を形成した。

15 〈比較例 1~4〉

実施例 1 の混合物組成に代えて、本発明のモル比の範囲からはずれるものを使用して、透明薄膜層を形成した。

〈比較例 5、6〉

20 従来公知の耐透湿性透明薄膜層を形成する SiO および SiO_2 を使用して、透明薄膜層を形成した。

〈比較例 7〉

不透明であるが、耐透湿性が良好であると言われている Al 薄膜層を、PET フィルム上に形成させた。

第

1

表

	基材樹脂体	透明薄膜層			蒸着厚み	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h.}$		密着性	透明性
		SiO_2	BaO	MO_2		未蒸着	蒸着後		
実施例 1	PET ($15 \mu\text{m}$)	5	2	3(TiO_2)	$0.1 \mu\text{m}$	35	0.7	◎	◎
実施例 2	〃	5	2	3(〃)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.4	◎	◎
実施例 3	OPP ($25 \mu\text{m}$)	5	2	3(〃)	$0.1 \mu\text{m}$	5.0	0.6	◎	◎
実施例 4	〃	5	2	3(〃)	$0.2 \mu\text{m}$	5.0	0.3	◎	◎
実施例 5	PET ($15 \mu\text{m}$)	6	2	2(〃)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.4	◎	◎
実施例 6	〃	2	2	3(〃)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.6	◎	◎
実施例 7	〃	5	2	3(ZrO_2)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.4	◎	◎
実施例 8	〃	7	2	4(〃)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.5	◎	◎
実施例 9	〃	5	2	3(HfO_2)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.3	◎	◎
実施例 10	〃	6	1	2(〃)	$0.2 \mu\text{m}$	35	0.4	◎	◎
比較例 1	〃	5	6	8(TiO_2)	$0.2 \mu\text{m}$	35	13.0	◎	◎

	基材樹脂 体	透明薄膜層			蒸着厚 み	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h.}$		密着性	透明性
		SiO ₂	BaO	MO ₂		未蒸着	蒸着後		
比較例 2	〃	1	0.5	3(〃)	0.2 μm	35	25.5	◎	◎
比較例 3	〃	5	8	0.5(ZrO ₂)	0.2 μm	35	17.0	◎	◎
比較例 4	〃	5	6	8(HfO ₂)	0.2 μm	35	16.6	◎	◎
比較例 5	〃	SiO			0.2 μm	35	20.0	◎	◎
比較例 6	〃	SiO ₂			0.2 μm	35	18.0	◎	◎
比較例 7	〃	Al			0.2 μm	35	0.3	△	×

(発明の効果)

以上詳述した通り、本発明耐透湿性を有する透明合成樹脂体は透明性を損なうことなく、従来得

られなかつた極めて良好な耐透湿性を得ることができ、食品や薬品の包装体として、EL素子の保護体として使用することができる。